

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-006204

(43)Date of publication of application : 11.01.1991

(51) Int. Cl. C08F 2/52
 C23C 16/00
 C23C 16/50
 H01L 21/31

(21)Application number : 01-139751 (71)Applicant : FURUKAWA ELECTRIC CO LTD:THE

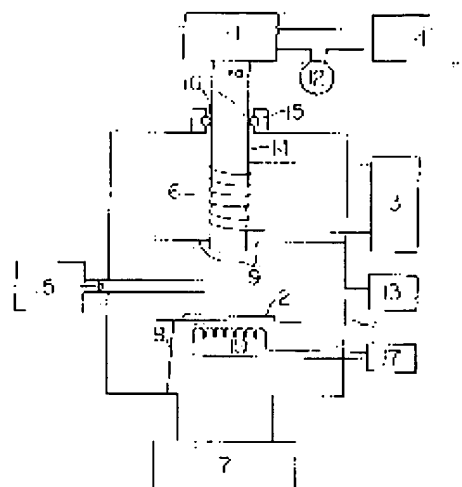
(22)Date of filing : 01.06.1989 (72)Inventor : SUZUKI YOSHIHITO

(54) METHOD FOR FORMING PLASMA POLYMERIZATION FILM

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject film wherein the skeleton of a starting gas is kept intact by decomposing the starting gas with a plasma which has been transferred from the site of electric discharge to the site of starting gas decomposition and depositing the decomposition product on a base.

CONSTITUTION: A vacuum chamber 1 is evacuated and a base heater 10 is energized by a heating power supply 17 to heat a base 2 placed on a support 8. While keeping this state, an electric discharge gas (a) is introduced into the chamber 1 from an electric discharge gas source 4 and an electric discharge voltage is applied to an electric discharge induction coil 6 from an RF power supply 3 to generate a plasma. The plasma is transferred from the site of electric discharge to the site of starting gas (b) decomposition in a period of time which is longer than the time taken for the afterglow of the plasma to disappear and mixed with the gas (b) supplied from a monomer source 5 to decompose the gas (b), and the decomposition product is deposited on the base 2 to give the subject film.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted]

registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]
[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

Copyright (C) ; 1998, 2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-6204

⑬ Int. Cl.³ 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公開 平成3年(1991)1月11日
 C 08 F 2/52 MDY 8215-4 J
 C 23 C 16/00 8722-4 K
 16/50 8722-4 K
 H 01 L 21/31 Z 6940-5 F

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 プラズマ重合膜の製膜方法

⑯ 特 願 平1-139751

⑰ 出 願 平1(1989)6月1日

⑱ 発 明 者 鈴木 悦 人 神奈川県横浜市西区岡野2-4-3 古河電気工業株式会社横浜研究所内

⑲ 出 願 人 古河電気工業株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

⑳ 代 理 人 弁理士 小林 正治

明細書

1. 発明の名称

プラズマ重合膜の製膜方法

2. 特許請求の範囲

真空チャンバー1内で放電プラズマを発生させ、該プラズマと真空チャンバー1内に供給された原材料ガスを放電場所から離れた場所で混合して同原材料ガスを分解させ、その分解生成物を前記真空チャンバー1内に設置された基体2上に増着させて同基体2上にプラズマ重合膜を生成するプラズマ重合膜の製膜方法において、プラズマが放電場所から原材料ガスの分解場所へ移動するのに要する時間を、放電プラズマの残光が消えるのに要する時間よりも長くして、プラズマ放電場所から分解場所へ移動する間にプラズマ内に存在する原材料ガス分子の骨格を破壊する高エネルギー陽極線及び高エネルギー電子を照射させ、このエネルギー緩和されたプラズマを原材料ガスと混合させることを特徴とするプラズマ重合膜の製膜方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は原材料ガスの骨格が保持されたプラズマ重合膜を生成する方法に関するものである。

(従来技術)

従来のプラズマ重合膜の製膜方法は、第4図のように真空チャンバーA内を真空にし、同チャンバーAに放電ガス源Bから放電ガスを導入し、その後、RF電極Dから放電用誘導コイルEに放電電圧を印加してプラズマを発生させ、この真空チャンバーA内にモノマー供給源Fから原材料ガスを導入して、この原材料ガスと前記プラズマとをプラズマ放電場所から離れた場所Gで混合して同原材料ガスを分解させ、その分解生成物を真空チャンバーA内の支持台Hの上に設置されたヒーターIにより加熱されている基体J上に堆積させて同基体J上にプラズマ重合膜を生成するようにしていた。なおKはヒーター用電源、Lは真空排気系である。

(発明が解決しようとする課題)

特開平3-6204(2)

従来のプラズマ重合膜の製膜方法では、原材料ガスをプラズマで分解する際に、プラズマ内の電子のエネルギー及びプラズマ内の励起種を制御する工夫が不十分であるか、或は全くなされていなかったため、プラズマによる原材料ガスの分解制御が不十分であり、原材料ガスの骨格がプラズマで過しく破壊され、得られたプラズマ重合膜は原材料ガスの骨格が保持されていない、という問題があった。

原材料ガスの骨格が破壊されると、例えば、導電膜を作る場合は、骨格が破壊されている箇所で導電性が途切れるので導電膜とならない。

また、例えば、光導管に覆膜するばあい、骨格が破壊されている箇所で光が散乱し、光伝送効率が悪くなる。

このため、従来は、プラズマ重合による製膜方法は、原材料ガスの骨格が破壊されない膜を作る方法としては適しないとされていた。

(発明の目的)

本発明の目的は、プラズマ重合により、原材料

ガスの骨格が破壊されない膜を作ることができるようにした製膜方法を提供することにある。

(問題点を解決するための手段)

本発明のプラズマ重合膜の製膜方法は、第1図の真空チャンバー1内で放電プラズマを発生させ、該プラズマと真空チャンバー1内に供給された原材料ガスを放電場所から離れた場所で混合して同原材料ガスを分解させ、その分解生成物を前記真空チャンバー1内に設置された基体2上に堆積させて前記基体2上にプラズマ重合膜を生成するプラズマ重合膜の製膜方法において、プラズマが放電場所から原材料ガスの分解場所へ移動するのに要する時間を、放電プラズマの残光が消えるのに要する時間よりも長くして、プラズマ放電場所から分解場所に移動する間にプラズマ内に存在する原材料ガス分子の骨格を著しく破壊する高エネルギー励起種及び高エネルギー電子を緩和させ、このエネルギー緩和されたプラズマを原材料ガスと混合させることにより、原材料ガス分子の骨格が保持されプラズマ重合膜を製膜することを

特徴とするものである。

第1図は本発明のプラズマ重合膜の製膜方法に使用される製膜装置の一例である。

図面において1は真空チャンバー、2は基体、3はRF電源、4は放電ガス源、5はモノマー供給源、6は放電用誘導コイル、7は真空排気口、8は基体支持台、9はRF電場遮断板、10は基体加熱用ヒーター、11はガス流量計、12は圧力計、13は容積式高圧計、14は放電ガス導入管、15は放電ガス導入管の支持部、16はリーク止めのOリング、17はヒーター用電圧である。

前記RF電場遮断板9はRF電場が基体2の付近迄達して基体2付近でグロー放電等が起こり、基体2付近で原材料ガス分子の骨格を破壊する高エネルギー励起種及び高エネルギー電子が断たに生成することを防ぐためのものである。

支持部15で放電ガス導入管14の高さを調整して、放電場所と原材料ガス供給位置の分解場所との距離を調節できるようにしてある。

第1図の製膜装置により重合膜を製膜するには、基体2を真空チャンバー1内の基体支持台8の上に設置し、同チャンバー1内を真空に引き、ヒーター用電圧17から基体加熱用ヒーター10に電圧を供給して基体2を加熱する。基体2の温度は通常室温から400℃の間にするのが望ましい。

この状態で放電ガス源4から真空チャンバー1内に放電ガスaを導入し、真空チャンバー1の内圧が0.1mmHg以下になるようにガス流量を調節する。放電ガスaにはArなどの希ガス、水素、窒素等のそれ自体では膜を形成出来ない不活性ガスを用いる。

放電ガス導入後、前記RF電源3から放電用誘導コイル6に放電電圧を印加してプラズマを発生させる。第1図の製膜装置では誘導型RF放電によりプラズマを発生させているが、プラズマ発生方法はこれに限定されるものではなく、例えば平行平板型RF放電でもよく、またDCからマイクロ波までのどの周波数で放電させてもよい。

特開平3-6204(3)

このとき、真空チャンバー1内には放電ガスaと別の原料材料ガスをセノマー供給源5から導入する。原料材料ガスは有機物、無機物のいずれでもよい。

そして本発明ではプラズマがプラズマ放電場所から分解場所へ移動する間に、プラズマ内に存在する原料材料ガス分子の骨格を破壊する高エネルギー励起種及び高エネルギー電子を緩和させる。プラズマ内で高エネルギー励起種及び高エネルギー電子が緩和されるのに要する時間は、放電プラズマの残光が消えるのに要する時間とて評価出来るので、プラズマが放電場所から原料材料ガスの分解場所へ移動するのに要する時間を、放電プラズマの残光が消えるのに要する時間よりも長くする。そのため本発明ではプラズマ放電場所と原料材料ガスの分解場所との距離を、放電プラズマが放電場所から原料材料ガスの分解場所迄移動するのに要する時間が t よりも長くなるように調整する。

このときしの取り得る値は、内圧100m Torr以下の圧力範囲では次式で与えられる。

$$L_{inf} = \{(200 + P_{01} \cdot F) / (60 \cdot P \cdot S) \times t < L\}$$

F: 放電ガス流量 (SCCM)

P: 真空チャンバーの内圧 (Torr)

S: 放電ガス導入管の断面積 (cm^2)

t: 放電プラズマの残光が消えるのに要する時間 (sec)

P₀₁: 放電ガス供給源のガス内圧 (Torr)

距離Lの値はL_{inf}の値より大きくなければならないが、極端に大きく取るとプラズマが低減したり、エネルギーが極端に低くなったりして、プラズマ重合の効率が著しく低下するので、距離Lは大きくてもL_{inf}の100倍以下であることが望ましい。

(作用)

本発明のプラズマ重合膜の製造方法は、プラズマが放電場所から原料材料ガスの分解場所へ移動するのに要する時間を、放電プラズマの残光が消えるのに要する時間よりも長くしたので、プラズマがその放電場所から分解場所へ移動する時間が長くなり、その間にプラズマ内に存在する原料材料

ス分子の骨格を破壊する高エネルギー励起種及び高エネルギー電子が陰極或は消滅して緩和される。このためそれらの励起種及び高エネルギー電子による原料材料ガス分子の骨格破壊が抑えられ、原料材料ガスの骨格が保持されたプラズマ重合膜が生成される。

(実施例1)

図1図のプラズマ重合膜の製造装置により、原料ガスにトルエンを用い、放電ガスaにアルゴンを用い、放電ガス流量100SCCM、放電ガス分圧20m Torr、真空チャンバー1の内圧21m Torr、放電ガス導入管4の断面積0.2 cm^2 、放電ガス供給源11のガス圧力1140Torrでプラズマ重合膜を製造した。この条件において放電プラズマの残光が消えるのに要する時間は5 μsec 、L_{inf}の値は2.4cmである。距離Lを5cmにとって製膜を行った。製膜時間は60分、基体2の温度は160℃である。基体2にはスライドガラス表面に金を蒸着したものを用いた。

この実施例で得られた重合膜の紫外吸収スペクトルを測定したところ第2図のスペクトルが得られた。このスペクトルはポリスチレンのものとよく一致している。このことからトルエンのメチル基が部分的かつ選択的に分解され重合していること、及びそれによってトルエンの骨格がプラズマ重合膜中でも保持されていることがわかる。

(比較例1)

実施例1との比較のため、距離Lを1cmにして実験を行なった。それ以外の条件は実施例1と同じにした。この比較例1により得られた重合膜の紫外吸収スペクトルを測定したところ第3図のスペクトルが得られた。このスペクトルはポリスチレンのものと大きく異なり、原料材料ガスの骨格がプラズマ重合膜中では保持されていないことがわかる。

(比較例2)

実施例1との比較のため、距離Lを20cmにして実験を行なった。それ以外の条件は実施例1のときと同じである。この比較例2により得られ

特開平3-6204(4)

た重合膜の赤外吸収スペクトルを測定した。そのスペクトルはポリスチレンのものと似ているが途中でプラズマが分解したためスペクトル強度が弱くなっていることがわかる。

(実施例2)

実施例1で L_{inf} の値を変えるため、放電ガス流量の値を次のように変えて実験を行なった。

放電ガス流量: 200SCCM、放電ガス分圧: 10mtorr、真空チャンバーの内径: 21mmφ、放電ガス導入管の断面積: 10 cm^2 。

この条件において放電プラズマの発光が消えるのに要する時間は5 μsec 、 L_{inf} の値は0.1 cm である。距離 L を5 cm にとり実験を行なった。この実施例により得られた膜の赤外吸収スペクトルは実施例1で得られた膜のものと一致しており、原材料ガスの骨格がプラズマ重合膜中でも保持されていることがわかる。

(比較例3)

実施例2で距離 L を5 cm に変えて実験を行

にはC-H、C-N、N-H結合は多く存在するが、C=C、C=N、C \equiv N結合はほとんど存在せず、エチルアミンのプラズマによる破壊が非常に少ないことがわかった。

(実施例6)

実施例1で原材料ガスにヘキサメチルジシロキサン、 $Si(CH_3)_3-O-Si(CH_3)_3$ を用いてプラズマ重合膜を製膜した。これにより得られた重合膜の赤外吸収スペクトルを測定した結果、膜には $Si-O-Si$ 、 $Si-C$ 、 $Si-CH_3$ 結合が多く存在することがわかり、プラズマによるヘキサメチルジシロキサンの破壊が非常に少ないことがわかった。

(発明の効果)

本発明のプラズマ重合膜の製膜方法によれば次のような効果がある。

- ①、これまでのプラズマ重合では困難とされていた、原材料ガスの骨格が保持された重合膜を作ることができる。
- ②、原材料ガスの骨格が破壊されないで、例

なうた。この場合は基体2上にプラズマ重合膜が得られなかった。

(実施例3)

実施例1で原材料ガスにアニリンを用いてプラズマ重合膜を製膜した。これにより得られた重合膜の赤外吸収スペクトルを測定した結果、膜の中にアニリン骨格の部分が多く存在し、原材料ガスの骨格がプラズマ重合膜中でも保持されていることがわかった。

(実施例4)

実施例1で原材料ガスにPNA(パラニトロアニリン)を用いてプラズマ重合膜を製膜した。これにより得られた重合膜の赤外吸収スペクトルを測定した結果、膜の中にPNA骨格の部分が多く存在し、原材料ガスの骨格がプラズマ重合膜中でも保持されていることがわかった。

(実施例5)

実施例1で原材料ガスにエチルアミンを用いてプラズマ重合膜を製膜した。これにより得られた重合膜の赤外吸収スペクトルを測定した結果、例

えば導電性の良い導電膜とか、伝導経路のよい光素子用膜等を作ることができる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明のプラズマ重合膜の製膜方法に使用される製膜装置の一例を示す説明図、第2図は実施例1により得られた重合膜の赤外吸収スペクトル図、第3図は比較例1で得られたプラズマ重合膜の赤外吸収スペクトル図、第4図は従来のプラズマ重合膜の製膜方法に使用される製膜装置の説明図である。

1は真空チャンバー

2は基体

出願人 古河電気工業株式会社

代理人 弁理士 小林正治



特開平3-6204(5)

